

⑤

Int. Cl. 2:

G 01 N 31-10

① BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 25 227 A1 ②

⑪

# Offenlegungsschrift 24 25 227

⑫

Aktenzeichen: P 24 25 227.5

⑬

Anmeldetag: 24. 5. 74

⑭

Offenlegungstag: 20. 3. 75

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

20. 6. 73 DDR Wp 171675

⑯

Bezeichnung:

Automatischer Mikroreaktor

⑰

Anmelder:

VEB Otto Grotewohl Böhlen, X 7202 Böhlen

⑱

Erfinder:

Kögler, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 7010 X Leipzig

DT 24 25 227 A1

BEST AVAILABLE COPY

Böhlen, den 19. Juni 1973

Erfinder: Dr. Helmut Kögler

## Automatischer Mikroreaktor

Die Erfindung betrifft einen automatischen Mikroreaktor zur Ausprüfung von Katalysatoren und zum Studium katalytischer Reaktionen unter Druck, dem ein Gaschromatograph angeschlossen ist.

Bei der Entwicklung von Katalysatoren ist es notwendig, eine verhältnismäßig große Zahl von Katalysatormustern einer eingehenden Prüfung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu unterziehen, um so die für einen bestimmten Zweck wirksamsten Katalysatoren zu finden.

Die Ausprüfung von Katalysatoren geschieht zur Zeit in kleintechnischen Apparaturen, wobei das Volumen der verwendeten Reaktoren 0,1 - 2 Liter beträgt.

Für viele Zwecke würde es genügen, mit wesentlich kleineren Reaktoren (Mikroreaktoren mit einem Volumen von 1 - 10 ml) zu arbeiten. Die bisher bekannten Mikroapparaturen sind jedoch mit technischen Unzulänglichkeiten behaftet, die durch die Kleinheit und das Fehlen geeigneter Meß- und Regeleinrichtungen bedingt sind. Besonders eingeschränkt ist die Genauigkeit der Ergebnisse, die Automatisierbarkeit und die Wahl der Versuchsparameter. So sind z. B. die bisher im Labor eingesetzten Kolben- oder Membranpumpen wenig brauchbar, da undichte Ventile und Stopfbuchsen zu unkontrollierbaren Verlusten führen und eine unerwünschte Pulsation kaum zu vermeiden ist.

Zweck der Erfindung ist es, die technischen und ökonomischen Mängel von bekannten Labor- oder Mikroreaktoren in bezug auf Genauigkeit, Automatisierbarkeit, Materialeinsatz und Schnelligkeit der Ermittlung von Versuchsdaten über katalytisch-chemische Prozesse zu beseitigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine automatische Vorrichtung zu schaffen, die es gestattet, vorgegebene kleinste Mengen kontinuierlicher Stoffströme von Gasen und Flüssigkeiten über einen Katalysator zu führen und die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte schnell zu analysieren. Dabei sollen die Prozeßparameter wie Druck, Temperatur, Gas- und Flüssigkeitsdurchfluß möglichst unabhängig voneinander regelbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem in einem entwickelten Mikroreaktor die Durchflußgesetze von Kapillaren zur Erzeugung von definierten Stoffströmen genutzt werden. Diese lauten z. B. im laminaren Strömungsbereich für Gase  $Q_1 = a p (p_1 - p)$  und für Flüssigkeiten  $Q_2 = b (p_2 - p)$ , wobei die Faktoren  $a$  und  $b$  für ein bestimmtes Fördermedium bei konstanter Temperatur durch die Abmessung der Kapillare bestimmt sind,  $p_1$  und  $p_2$  bedeuten den Druck am Eingang und  $p$  den Druck am Ausgang der Kapillaren, der erfindungsgemäß mit dem Reaktordruck  $p$  übereinstimmt. Durch Änderung der Drücke  $p_1$  und  $p_2$  können nahezu beliebig kleine pulsationsfreie Stoffströme erzeugt werden. Die Drücke  $p_1$  und  $p_2$  werden erfindungsgemäß mittels pneumatischer Differenzdruckregler gebildet und aufrecht erhalten. Diese Differenzdruckregler bilden zusammen mit einem Drosselglied, das ist erfindungsgemäß eine in Stahl gefaßte Kapillare aus Glas, die beiderseits mit einem Filter gegen Verunreinigungen geschützt ist, einen Durchflußregler, der zum Messen als auch zur Erzeugung eines kontinuierlichen Stoffstromes dient. Der Gas- und Flüssigkeitsstrom der Reaktanten wird anschließend auf eine Leitung zusammengeführt und in einem Ver-

dampfungsrohr erwärmt, derart, daß eine innige Vermischung mit definierten Konzentrationen erzielt wird.

Das Reaktionsgemisch wird in einem Vorheizer auf Reaktionstemperatur gebracht und dem Reaktor zugeführt. Am Ausgang des Reaktors befindet sich ein Überströmungsregler, welcher den Reaktordruck unabhängig von der Reaktortemperatur und der Durchflußmenge konstant hält. Dieser Überströmungsregler besteht aus einem nach dem Prallplattenprinzip arbeitenden Ventil, welches mit einem sich in Differenzschaltung befindlichen Metallbalg verbunden ist. Der Innenraum des Metallbalges ist mit einem den gewünschten Reaktordruck äquivalenten pneumatischen Druck belastet, während der Außenraum mit dem Reaktordruck belastet ist, so daß sich die Druckkräfte gegenseitig kompensieren. Eine geringfügige Erhöhung des Reaktordruckes bewirkt ein Öffnen des Ventils und somit einen sofortigen Abbau auf den Solldruck des Reaktors. Diese Entspannung im Überströmungsregler erfolgt oberhalb des Taupunktes des Reaktionsgemisches, damit noch keine Trennung in einzelne Phasen eintritt. Das Reaktionsgemisch wird am zweckmäßigsten durch Prozeßstrom-Gaschromatographie analysiert.

Das ist möglich, indem man den noch heißen Reaktionsgasstrom, der sich in homogener Phase befindet, eine Analysenprobe über ein zeitgesteuertes Magnetventil (Probengeber) entnimmt und diese dem Trägergasstrom einer Trennsäule zuführt. Diese Arbeitsmethode hat den Vorteil, daß die gasförmigen Produkte zusammen mit den normalerweise flüssigen Produkten in einer Analyse erfaßt werden können. Bei getrennten Analysen der Gase und Flüssigprodukte treten leicht Bilanzierungsschwierigkeiten auf.

Der Vordruck am Probengeber wird mit einem pneumatischen Überströmungsregler, der vom Trennsäulenvordruck geregelt wird, konstant gehalten, so daß bei gleicher Einspritzzeit die gleiche Probemenge entnommen wird. Der Vordruck am Probengeber ist

mit Hilfe einer verstellbaren Federkraft regulierbar. Die zeitliche Folge der Analysen wird mit Hilfe eines zweiten Zeitrelais vorgegeben. Durch zusätzlichen Einbau eines Kontaktmanometers mit Magnetventil (Entnahmewächter) zwischen der Druckgasflasche und dem Eingang der Apparatur und eines Strömungswächters mit Sollbegrenzungskontakten am Ausgang sowie durch Sollbegrenzungskontakte der Temperaturregler, kann die genannte Apparatur bei Überschreiten der Sollgrenzen schlagartig abgestellt werden. Dies geschieht durch Unterbrechung der Gas- bzw. Stromzufuhr und durch Schließen der Magnetventile.

Diese Sicherungsvorrichtungen sind in bekannter Weise so geschaltet, daß sie durch einen "Automatikknopf" wieder aufgehoben werden können.

Die technisch-ökonomischen Auswirkungen der Erfindung bestehen im wesentlich geringeren Verbrauch von Materialien, z. B. radioaktiver Tracer und Edelmetalle, in einer hohen Sicherheit, in exakteren Meßergebnissen und in einer erheblichen Zeiteinsparung, die sich durch die Automation und durch die verbesserte Meßtechnik ergeben.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Apparaturen, bei denen aus Genauigkeitsgründen Mittelwerte über einen 6 - 12stündigen Bilanzzeitraum genommen werden, gestattet die erfindungsgemäße Apparatur nahezu augenblickliche Bilanzierungen. Da die regeltechnischen Zeitkonstanten der erfindungsgemäßen Apparatur mit den als Prozeßparameter bekannten Verweilzeiten übereinstimmen, wird ein Maximum der Ermittlungsgeschwindigkeit von Versuchsdaten erreicht.

Die als Tischgerät aufgebaute Apparatur kann praktisch überall aufgestellt werden, so daß kein besonderes Technikum benötigt wird.

Bei einer Reaktorgröße von vorzugsweise 2 ml reicht das vorgesehene Tankvolumen von 300 ml für etwa 100 Betriebsstunden. Eine übliche Druckgasflasche für Wasserstoff mit einem Fülldruck von 150 at reicht bei einem Reaktordruck von 50 at für ca. 1000 Betriebsstunden. Die eingebauten Sicherheitsvorrichtungen gestatten einen überwachungslosen Betrieb über mehrere Schichten.

Mit der erfindungsgemäßen Apparatur lassen sich sehr viele Prozesse, wie z. B. Hydrierung, Dehydrierung, Isomerisation, Dehydrocyclisierung, Entalkylierung, Selektivhydrierung, Hydorraffination, Reforming und andere Reaktionen unter Laborbedingungen durchführen, variieren und austesten.

Es ist auch möglich, nur in Flüssigphase oder nur mit gasförmigen Einsatzprodukten zu arbeiten oder durch eine entsprechende Erweiterung der Apparatur mehrere Flüssigkeiten oder Gase getrennt zu dosieren.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In der beigelegten Zeichnung zeigt:

Fig. 1: eine schematische Darstellung des automatischen Mikroreaktors und eines angeschlossenen Gaschromatographen.

Der automatische Mikroreaktor besteht aus 5 Baugruppen:

- I. Druckregelsystem
- II. Dosiersystem
- III. Heizungssystem
- IV. Reaktor
- V. Analytisches System

Zur Erzielung eines gewünschten Druckes  $p_1 + p$  ist eine Druckgasflasche 1 über eine Zuleitung und über ein Magnetventil 2 mit einem Differenzdruckregler 3 verbunden. Der Differenzdruckregler 3 besteht aus einem Gehäuse, in dem ein Metallfederbalg eingesetzt ist, dessen Federkraftkonstante durch eine in ihm angeordnete Spiralfeder bestimmt wird und auf dem über eine Verlängerung ein Ventilteller sitzt.

Unterhalb des Ventiltellers ist im Gehäuse ein Ventilsitz angeordnet. Das Ventil ist vor dem Betrieb des Gerätes durch die im Federbalg angeordnete Spiralfeder geöffnet. Öffnet man das Magnetventil 2, dann strömt ein gasförmiger Reaktant, vorzugsweise Wasserstoff, aus der Druckgasflasche 1 in das Gehäuse des Differenzdruckreglers 3, bis sich dort der Druck  $p_1$  bildet, der den Gegendruck der Spiralfeder überwindet und das Ventil schließt.

Der Innenraum des Differenzdruckreglers 3 ist durch Leitungen über ein Magnetventil 4, eine Drossel 5 und ein Kontaktmanometer 6 mit dem Innenraum seines Federbalges, über das vorgenannte Magnetventil 4 und die Drossel 5 mit den Innenräumen der Federbälge des Differenzdruckreglers 8 und des Überströmungsreglers 10, mit dem Magnetventil 11 und direkt mit dem Behälter 7, der Meßkapillare 19 und dem Differenzdruckregler 8 verbunden.

Das Kontaktmanometer 6 ist über einen gewählten Stellpunkt und entsprechende Leitungen mit den Magnetventilen 4 und 11 verbunden, wobei der untere Sollkontakt mit Ventil 4 und der obere mit Ventil 11 verbunden ist.

Der Abstand der beiden Kontakte wird eng eingestellt und zweckmäßig fest miteinander verbunden. Am Differenzdruckregler 8 ist eine Stellschraube angeordnet, die ein Vorspannen der Spiralfeder des Federbalges ermöglicht.

Der Druck  $p_1$ , der über das Leitungssystem bei geöffnetem Magnetventil 4 an den vorgenannten Bauteilen ansteht, bewirkt, daß sich der Differenzdruckregler 3 öffnet und entsprechend der Vorwahl eines Druckes  $p$  am Kontaktmanometer 6 in Verbindung mit Magnetventil 4 bzw. 11 ein Druck  $p_1 + p$  ausbildet.

Der Differenzdruckregler 8 reduziert diesen Druck auf  $p_2$ , d. h. auf einen Druck, der zwischen  $p_1 + p$  und  $p$  liegt und der an der nachgeordneten Festdrossel 9 ansteht. Von dieser Drossel wird in Verbindung mit dem Überströmungsregler 10 der Druck schließlich auf  $p$  abgebaut.

Zur Aufnahme der flüssigen Reaktanten ist ein Behälter 7 angeordnet, der durch Leitungen über ein Magnetventil 15 und oberhalb des Flüssigkeitsstandes direkt mit einer Meßkapillare 19 verbunden ist. Die Meßkapillare 19 besteht aus Glas und ist in Stahl gefaßt. Sie ist mit einer Skale markiert, dient zur direkten Messung des Flüssigkeitsstromes und ist über Leitungen, Magnetventil 14, Filter und Drossel 16 mit der Stelldrossel 17 verbunden.

Der flüssige Reaktant wird über einen Füllverschluß in den Behälter 7 eingefüllt, Magnetventil 15 offen; 14 geschlossen. Die Füllhöhe im Behälter 7 ist an der Meßkapillare 19 abzulesen.

Wird Magnetventil 14 und 15 geöffnet, dann wird der flüssige Reaktant durch den anstehenden Druck  $p_1 + p$  aus dem Behälter 7 über Drossel 16 und Stelldrossel 17 gefördert und über eine geheizte Kapillarspirale 18, in der er verdampft und über eine Vorheizstrecke kontinuierlich dem Reaktor 12 zugeleitet.

Zur Messung der in der Zeiteinheit durchgesetzten Menge wird Ventil 15 geschlossen. Die in der Meßkapillare befindliche



Flüssigkeit fließt aus und wird mit einer Stoppuhr quantifiziert. Nach der Messung wird Ventil 15 wieder geöffnet. Zur Regelung der Durchflußmenge dient die Stelldrossel 17.

Der Reaktor 12 besteht aus einem dem Druck entsprechenden starkwandigen Rohr aus wärmebeständigem Stahl mit vorzugsweise 2 ml Inhalt, das beiderseitig mit Deckelschrauben und mit seitlichen Anschlüssen versehen ist.

Er ist mit einer elektrischen Heizwicklung, Wärmeisolation und Blechverkleidung versehen, wobei die beheizten beiderseitigen Anschlüsse eine Vor- bzw. Nachheizstrecke bilden. Zur Steuerung der Temperatur sind elektronische Regler bekannter Bauart angeordnet.

Die Deckelschrauben dienen zum Einfüllen bzw. Entleeren des Katalysators. Eine Verschraubung nimmt ein Thermoelement 20 auf, das zur Messung der Temperatur im Kontaktraum des Reaktors dient.

Die Bauteile, Verdampfungsspirale 18, Überströmungsregler 10 und Probengeber 21 sind gemeinsam in einem thermostatisierten Gehäusekasten (Heizungssystem) untergebracht, dessen Temperatur so hoch eingestellt ist, daß die Ein- und Ausgangsprodukte dampfförmig vorliegen. In der Regel genügen 200 °C.

Der in den Reaktor 12 eingebrachte, gasförmige mit dem Druckgas gemischte Reaktant durchströmt den Kontaktraum und gelangt über eine Nachheizstrecke zum Überströmungsregler 10, der einerseits den Druck im Kontaktraum auf einer gewählten Höhe hält und andererseits das austretende Reaktionsprodukt entspannt (Stau bzw. Abbau von Überdruck).

Das entspannte noch heiße und gasförmige Reaktionsprodukt gelangt über eine Leitung zum Probengeber 21, der in dem Hei-

zungssystem angeordnet ist. Ein zum Probengeber 21 geschaltetes Zeitrelais betätigt diesen so, daß Analysenproben vom Reaktionsprodukt in wählbaren Zeitabständen in einen Trägergasstrom eingegeben und mit diesem einer Trennsäule 22 eines Gaschromatographen zugeführt werden.

Das Trägergas wird entweder der Druckgasflasche 1 über das in einer Verbindungsleitung angeordnete Magnetventil 23, Druckminderventil 24 oder aus einer anderen Druckflasche bzw. Rohrleitungssystem entnommen.

Das Reaktionsprodukt, welches nicht auf die Trennsäule 22 aufgegeben wird, gelangt zum Abscheider 28, wird abgekühlt und in Flüssigkeit und Gas getrennt. Zum Abziehen der flüssigen Bestandteile ist am Abscheider 28 ein Ventil 29 angeordnet.

Das Restgas gelangt über einen Überströmungsregler 25, dessen Metallbalginnenraum mit dem Druck des Trägergases beaufschlagt ist, zu einem Strömungsmesser 13 und schließlich ins Freie.

Der Überströmungsregler 25 ermöglicht es, einen durch Vorspannen der Feder im Faltenbalg wählbaren Injektionsdruck im Probengeber 21 aufrecht zu erhalten, so daß der Druck, mit dem das Reaktionsprodukt bei Probenahme in den Trägergasstrom eingegeben wird, variierbar ist.

Nach der Trennsäule ist ein Detektor 26 und ein Strömungsmesser 27 angeordnet, die den Durchfluß des Trägergases und die Komponenten des Reaktanten anzeigen.

Am Eingang der Apparatur ist zusätzlich ein Kontaktmanometer mit Magnetventil so angeordnet, daß es gleichzeitig als Druckgasflaschenentnahmewächter 30 dient.

Am Ausgang der Apparatur ist ein Strömungswächter 31 mit Sollbegrenzungskontakten angebracht. Außerdem ist die Temperaturregelung mit Begrenzungskontakten ausgerüstet, so daß die Gas- und Stromzuführung bei Überschreiten von Sollwertgrenzen sofort aussetzt und die Apparatur vollständig abschaltet.

509812/0691

## Patentansprüche:

1. Automatischer Mikroreaktor mit angeschlossenem Gaschromatographen zur Ausprüfung von Katalysatoren und zum Studium katalytischer Reaktionen unter Druck und Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß der aus einem beiderseitig durch Verschraubungen verschlossenen Stahlrohr bestehende Mikroreaktor (12), der einen Inhalt von vorzugsweise 2 ml hat, an seinen Enden mit Anschlüssen, die eine Vor- bzw. Nachheizstrecke bilden, versehen, in eine Wärmезelle eingebaut, variabel beheizbar und an der Eingangsseite über eine geheizte Kapillarspirale (18) und Verbindungsleitung mit einer Stelldrossel (17), an der der mit dem Druck  $p_1 + p$  aus einem Behälter (7) über Filter und Drossel (16) geförderte flüssige Reaktent und der gemäß Fig. 1 aus einer Druckgasflasche (1) über ein Druckminder-, Regel- und Vorwahlssystem (3; 4; 5; 6; 8; 11) und eine Drossel (9) auf den Druck  $p$  entspannte gasförmige Reaktant anstehen und eine kontinuierliche Einspritzung bewirken, verbunden ist und daß an der Ausgangsseite ein Überströmungsregler (10) zum Konstanthalten eines vorwählbaren Druckes im Reaktor sowie zum Entspannen des Reaktionsproduktes und danach ein Probengeber (21) zur einstellbaren Probenahme bzw. zum Abgeben des nicht für Analysenzwecke entnommenen Reaktionsproduktes an einen nachgeschalteten Abscheider (28) angeordnet ist.
2. Automatischer Mikroreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Druckminder-, Regel- und Vorwahlssystem aus 2 Differenzdruckreglern (3; 8), 2 Überströmungsreglern (10; 25), einem Druckminderventil (24), einem Druck-Zweipunktregler, der aus 2 Magnetventilen (4; 11) und aus einem Kontaktmanometer (6) aufgebaut ist, aus den Magnetventilen (2; 23) zum Öffnen oder Schließen der Druckgaszufüh-

rung und aus den erforderlichen Verbindungsleitungen besteht, wobei die Regler und das Druckminderventil aus Ventilen mit Druck bzw. federbelastetem Federbalg gefertigt sind und das System so geschaltet ist, daß sich nach Vorwahl am Kontaktmanometer (6) der gewünschte Einspritz- und Reaktordruck sowie bei Entnahme des Trägergases aus der Druckgasflasche (1) der erforderliche Probengeberdruck zur Probenahme und zu ihrer Eindosierung in den Trägergasstrom des Gaschromatographen einstellt.

3. Automatischer Mikroreaktor nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkapillare (19) aus Glas gefertigt, mit einer Skale markiert, nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren mit dem Behälter (7) verbunden und mit einem Magnetventil (15) von diesem zu trennen ist, so daß die in der Zeiteinheit aus der Meßkapillare (19) entnommene Menge genau zu ermitteln und mit Hilfe der Stellschraube der Stelldrossel (17) zu regeln und/oder zu eichen ist.
4. Automatischer Mikroreaktor nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die der Stelldrossel (17) vorgeschaltete Drossel mit Filter (16) eine in Stahl gefaßte und beiderseitig durch Filter geschützte Glaskapillare ist.
5. Automatischer Mikroreaktor nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der Nachheizstrecke des Reaktors (12) verbundene Überströmungsregler (10) und der Magnetprobengeber (21) in einem Heizungssystem angeordnet und erhitzt ist und dadurch das normalerweise flüssige Reaktionsprodukt im Probengeber gasförmig ansteht.

6. Automatischer Mikroreaktor nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß am Eingang der Apparatur ein Entnahmewächter (30), am Ausgang ein Strömungswächter (31) und am Heizungssystem sowie am Gaschromatographen je 2 Temperaturregler, welche Sollbegrenzungskontakte haben, zur Unterbrechung des Hauptstromkreises und zum Schließen der Magnetventile bzw. zum Abstellen der Heizung bei Störungen, nach Ablauf einer vorgegebenen Zeit oder nach dem Entleeren der Druckgasflasche, angeordnet sind.

509812/0691

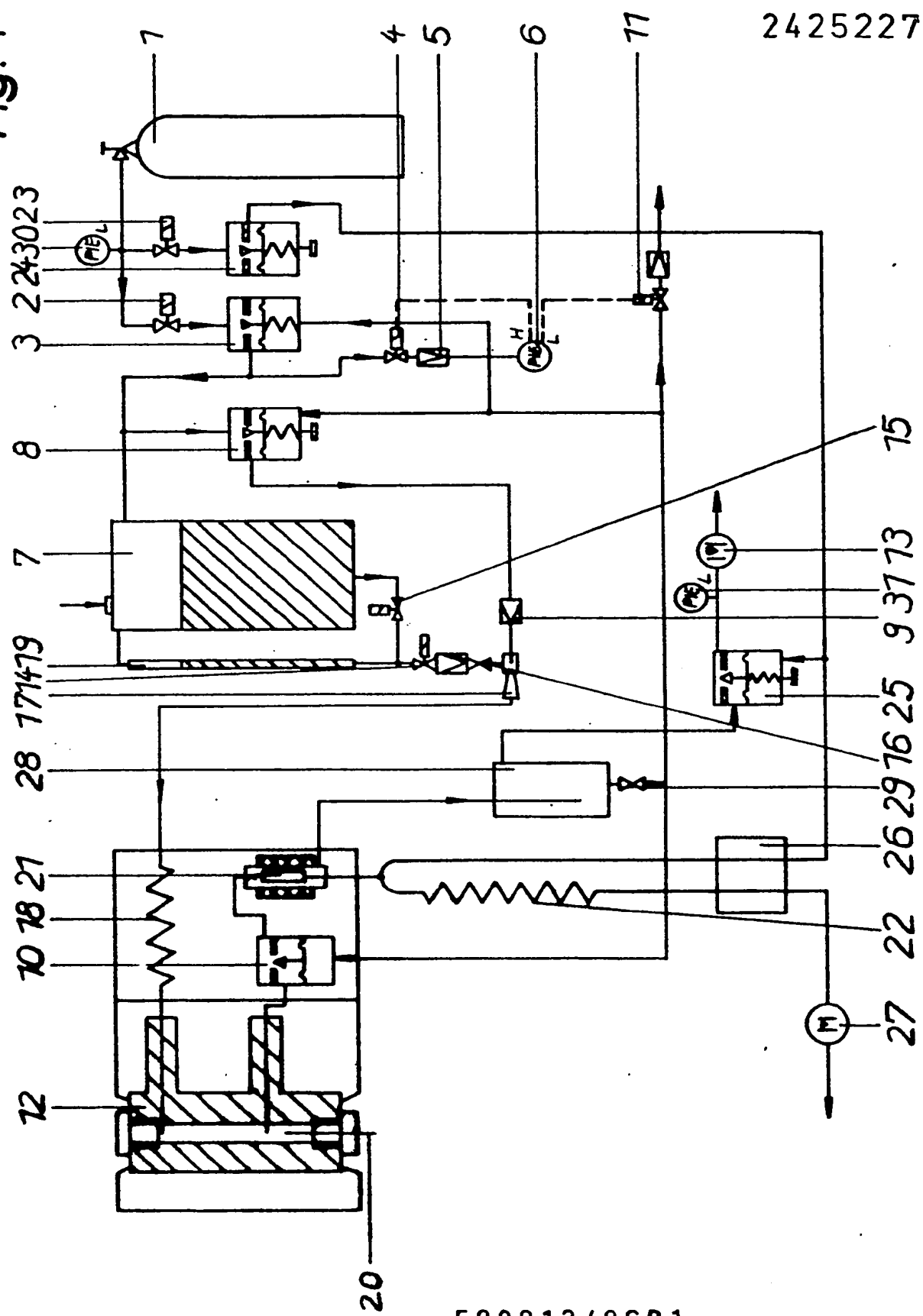
Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

- 1 Druckgasflasche
- 2 Magnetventil
- 3 Differenzdruckregler
- 4 Magnetventil
- 5 Drossel
- 6 Kontaktmanometer
- 7 Behälter
- 8 Differenzdruckregler
- 9 Festdrossel mit Filter
- 10 Überströmungsregler
- 11 Magnetventil
- 12 Reaktor
- 13 Strömungsmesser
- 14 Magnetventil
- 15 Magnetventil
- 16 Drossel mit Filter
- 17 Stelldrossel
- 18 Kapillarspirale
- 19 Meßkapillare
- 20 Thermoelement
- 21 Magnetinjektor bzw. Probengeber
- 22 Trennsäule
- 23 Magnetventil
- 24 Druckminderventil
- 25 Überströmungsregler
- 26 Detektor
- 27 Strömungsmesser
- 28 Abscheider
- 29 Ventil
- 30 Entnahmewächter
- 31 Strömungswächter

509812/0691

2425227

Fig. 1



509812/0691

G01N 31-10 AT: 24.5.1974 OT: 16.11.1975  
20.03.1975

dz



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**